

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-120078  
(43)Date of publication of application : 14.05.1996

(51)Int.Cl.

C08G 73/10  
G02F 1/1337

(21)Application number : 06-281255

(71)Applicant : CHISSO CORP

(22)Date of filing : 20.10.1994

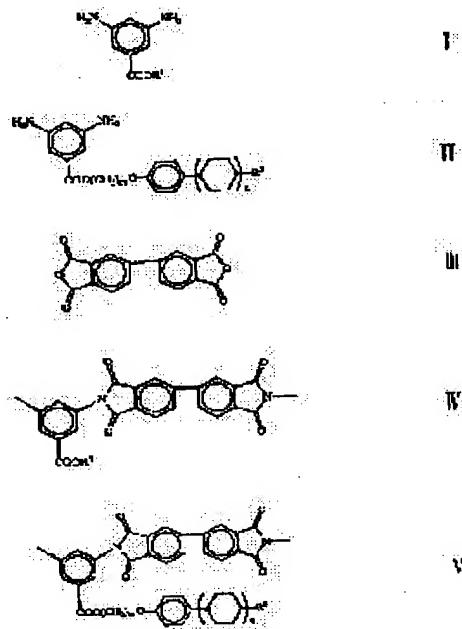
(72)Inventor : SUGIMORI SHIGERU  
KATO TAKASHI

## (54) NOVEL POLYIMIDE

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain a polyimide excellent in liquid-crystal alignment, etc., and suited for use as a liquid-crystal alignment film by reacting two specific diamino compounds with a specific tetracarboxylic dianhydride and heating the resultant poly(amic acid).

**CONSTITUTION:** A diamino compound represented by formula I (wherein R<sub>1</sub> is a 1-20C alkyl) (e.g. ethyl 3,5-diaminobenzoate) is reacted with a diamino compound represented by formula II (wherein (m) is 1-20; (n) is 1-2; and R<sub>2</sub> is a 1-20C alkyl or alkoxy) {e.g. 4-(trans-4-ethylcyclohexyl)phenoxypropyl}3,5-diaminobenzoate} and the tetracarboxylic dianhydride represented by formula III in a solvent to yield a polyamic acid. This acid is heated to obtain a polyimide comprising 5-95mol% structural units represented by formula IV and 95-5mol% structural units represented by formula V.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-120078

(43)公開日 平成8年(1996)5月14日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
C 0 8 G 73/10  
G 0 2 F 1/1337

識別記号 NTF  
庁内整理番号 525

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数4 FD (全8頁)

(21)出願番号 特願平6-281255

(22)出願日 平成6年(1994)10月20日

(71)出願人 000002071  
チッソ株式会社  
大阪府大阪市北区中之島3丁目6番32号  
(72)発明者 杉森 滌  
東京都武蔵野市桜堤3丁目2番15号  
(72)発明者 加藤 隆  
神奈川県横浜市金沢区乙舳町10番3号  
(74)代理人 弁理士 野中 克彦

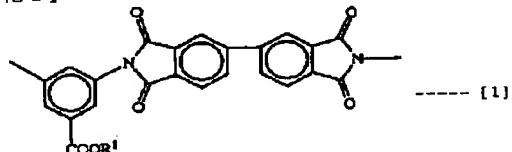
(54)【発明の名称】 新規ポリイミド

(57)【要約】

【目的】ポリイミド製造の際に低温、短時間の焼成で製造できる電気および電子材料、特に液晶セル製造時にカラーフィルター等の退色劣化を招くことなく、液晶配向性に優れ、5~45度の広い範囲でプレチルト角を自由に制御出来る液晶配向膜として有用な、新規ポリイミドを提供することである。

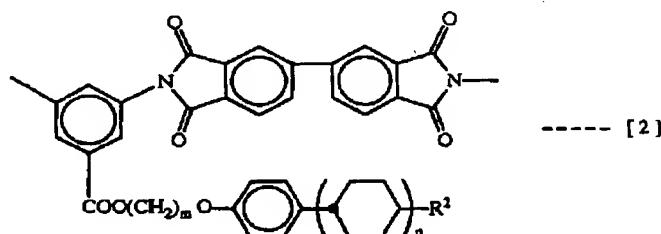
【構成】化1で示される構造単位と化2で示される構造単位から成るポリイミド。

【化1】



(ただしR<sup>1</sup>は炭素数1~20のアルキル基を示す。)

【化2】



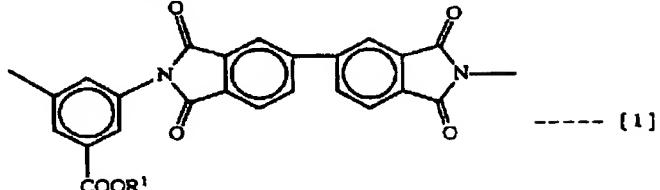
(ただし mは1~20の整数、nは1~2、R<sup>2</sup>は炭素数1~20のアルキル基またはアルコキシ基を示す。)

1

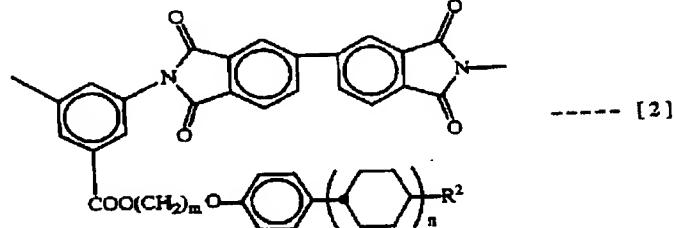
2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】式〔1〕で示される構造単位と式〔2〕で示される構造単位から成り、式〔1〕の構造単位のモル\*

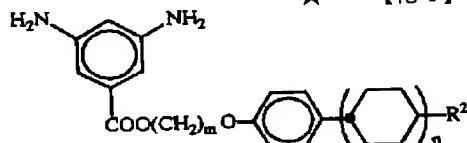


(ただしR<sup>1</sup>は炭素数1~20のアルキル基を示す。) ※10※【化2】

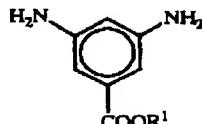


(ただしmは1~20の整数、nは1~2、R<sup>2</sup>は炭素数1~20のアルキル基またはアルコキシ基を示す。)

【請求項2】式〔3〕および式〔4〕で示されるジアミノ化合物と、式〔5〕で示されるテトラカルボン酸二無水物とを溶媒中で反応させてポリアミック酸を生成し、該ポリアミック酸を加熱することにより得られるポリイミド。



## ★【化3】



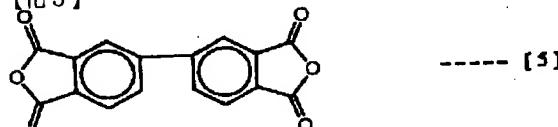
(ただしR<sup>1</sup>は炭素数1~20のアルキル基を示す。)

20

## ★【化4】

(ただしmは1~20の整数、nは1~2、R<sup>2</sup>は炭素数1~20のアルキル基またはアルコキシ基を示す。)

## 【化5】



【請求項3】請求項1~2のいずれかに記載されたポリイミドを用いたことを特徴とする液晶配向膜。

【請求項4】請求項3に記載された液晶配向膜を備えた液晶表示素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は側鎖にアルキルエチルおよび液晶基を有する新規ポリイミド共重合体に関する。

## 【0002】

【従来の技術】ポリイミドは市販のプラスチック中最高の耐熱性を有し、また温度による特性の変化が少なく、耐衝撃性、寸法安定性、電気特性、耐摩耗性も良い優れたプラスチックである。このような特徴を活かして、絶

30 緑、封止材料やプリント基板などの電気電子分野をはじめ、航空宇宙用、機械用素材として使用されている。また近年、液晶表示素子の配向膜材料としても注目されており、多くのポリイミド系液晶配向膜が開発されている。

【0003】時計や電卓に用いられている液晶表示素子には、上下2枚で1対をなす電極基板の間でネマチック液晶分子の配列方向を90度捻った構造のツイステッドネマチック（以下TNと略す）モードが主に採用されている。また、液晶のねじれ角を180~270度にした

40 スーパーツイステッドネマチック（以下STNと略す）モードも現在一般的になり、ワープロ、パソコンなどの大型ディスプレイ用として大量に生産されている。このような液晶表示素子に使用される配向膜は、単に液晶分子を配列させるだけでは不十分であり、応答性を良くし双安定性を確実にするため、基板面と液晶分子との間にTNモードで1~4度、STNモードで4~8度のプレチルト角をもたせなければならない。また、近年さらにコントラストや視角依存性が優れた表示素子として、超捻れ複屈折効果（以下SBEと略す）モードが開発されているが、この方式では20~30度といった高いプレ

50

チルト角が要求される。

【0004】また液晶表示素子のカラー化が望まれているが、現在広く用いられているカラー表示方式の一つにカラーフィルター方式があり、液晶カラーテレビやパソコン用ディスプレイへの利用が広がっている。この方式は、基板と透明電極との間にカラーフィルターを設ける方式である。この方式では、透明電極、カラーフィルターを付設した基板にポリアミド酸を塗布、乾燥、焼成することによりポリイミド膜を作製するが、染料型のカラーフィルターは比較的耐熱性に劣るため、焼成によりフィルターが退色劣化する可能性がある。従ってカラーフィルターを付設する際には、なるべく低温で焼成することが好ましい。

【0005】特開平4-100020号公報には側鎖に直鎖アルキルエステルを有するジアミノ化合物と、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物とから成る、前記式〔1〕の構造単位を有するポリイミド配向膜、およびそれを用いた液晶表示素子が開示されている。しかしこの配向膜のプレチルト角については具体的な記述はない。一方、特開平3-179322号公報、特開平3-179323号公報および特開平5-27244号公報には、側鎖に液晶基を有するジアミン成分をモノマーとするポリイミド系液晶配向膜が開示されている。しかしこれらのポリイミドは製造時に200~250°Cで1~2時間の焼成が必要であり、耐熱性の低い染料カラーフィルターを付設した場合、退色劣化を招くおそれがあった。

【0006】本発明者は側鎖にフレキシブルなアルキル鎖から成るスペーサーを有し、その先端にフェニルシクロヘキシル基またはフェニルビシクロヘキシル基の様な液晶基を持つジアミン成分と、2,2-ビス(4-アミノフェノキシフェニル)一ブロパンとをモノマーとして得られる、低温硬化性に優れたポリイミドを発明し、特願平6-173269号として特許出願を行ったが、このポリイミドを液晶配向膜として用いた場合プレチルト角は約8度と比較的低い値であった。そこでさらに検討を重ねた結果、側鎖にフレキシブルなアルキル鎖から成るスペーサーを有し、その先端にフェニルシクロヘキシル基、またはフェニルビシクロヘキシル基の様な液晶基を持つジアミン成分とテトラカルボン酸二無水物との反応<sup>\*40</sup>

(ただしR<sup>1</sup>は炭素数1~20のアルキル基を示す。)

\*で得られる、前記式〔2〕の構造単位を有するポリイミド配向膜を製造したところ、30度以上の高いプレチルト角を持つことを発見し、特願平6-234162号として特許出願を行った。しかしこのポリマーは単独重合体であるため、目的に応じてプレチルト角を自由に制御することは困難であった。

#### 【0007】

【本発明が解決しようとする課題】以上のように従来のポリイミド系配向膜では、製造の際に、カラーフィルターの退色劣化を招くおそれがあり、また、プレチルト角を自由に制御するのは困難であった。本発明の目的はより低温短時間の焼成で製造できる電気および電子材料用、特に液晶セル製造時にカラーフィルター等の退色を招くことなく、液晶配向性に優れており、さらに5~45度の広い範囲でプレチルト角を自由に制御出来る液晶配向膜として有用な、新規ポリイミドを提供することである。

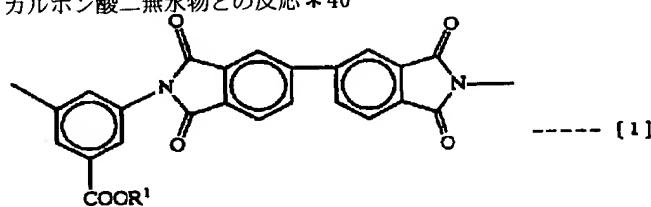
#### 【0008】

【課題を解決するための手段】そこで本発明者らは前記問題点を解決するため鋭意検討を重ねた結果、側鎖にフレキシブルなアルキル鎖を有するジアミン成分をモノマーとして得られる、前記式〔1〕の構造単位、および側鎖にフェニルシクロヘキシル基またはフェニルビシクロヘキシル基の様な、液晶基を持つジアミン成分をモノマーとして得られる、前記式〔2〕の構造単位の共重合体から成るポリイミドは、比較的低温かつ短時間の焼成で製造することができる事から、液晶セル製造時にカラーフィルター等の退色を招くことはなく、製膜性やガラス基板への密着性および熱的安定性に優れており、かつ液晶配向性も良好であった。さらに式〔1〕の化合物と式〔2〕の化合物の組成比を変えることにより、5~45度の広い範囲でプレチルト角を自由に制御出来る事を見いだし、本発明を完成した。

【0009】すなわち本発明の構成は下記の通りである。

(1) 式〔1〕で示される構造単位と式〔2〕で示される構造単位から成り、式〔1〕の構造単位のモル比が5~95モル%であるポリイミド。

#### 【化6】

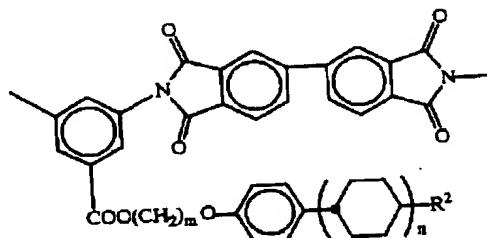


#### 【化7】

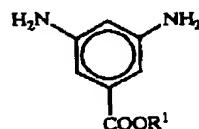
5

(4)

6



----- [2]

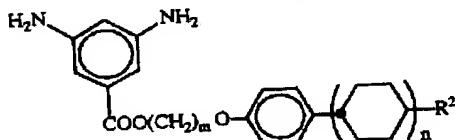


----- [3]

(ただし m は 1 ~ 20 の整数、n は 1 ~ 2、R<sup>2</sup> は炭素数 1 ~ 20 のアルキル基またはアルコキシ基を示す。)

(2) 式 [3] および式 [4] で示されるジアミノ化合物と、式 [5] で示されるテトラカルボン酸二無水物とを溶媒中で反応させてポリアミック酸を生成し、該ポリアミック酸を加熱することにより得られるポリイミド。

【化 8】

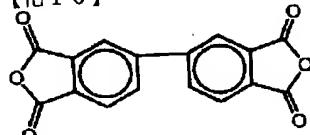


\*

----- [4]

(ただし m は 1 ~ 20 の整数、n は 1 ~ 2、R<sup>2</sup> は炭素数 1 ~ 20 のアルキル基またはアルコキシ基を示す。)

【化 10】

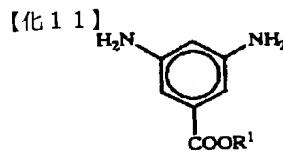


----- [5]

(3) 上記第 (1) 項～上記第 (2) 項のいずれかに記載されたポリイミドを用いたことを特徴とする液晶配向膜。

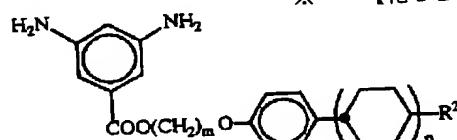
(4) 上記第 (3) 項に記載された液晶配向膜を備えた液晶表示素子。

20※ 【0010】本発明においてはポリイミドのアミン成分として、式 [3] で示される 3,5-ジアミノ安息香酸アルキルエステルおよび式 [4] で示される 3,5-ジアミノ安息香酸 [4-(トランス-4-アルキルシクロヘキシル)フェノキシアルキル] エステルを用いる。



----- [3]

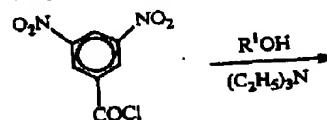
30 (ただし R<sup>1</sup> は炭素数 1 ~ 20 のアルキル基を示す。)  
※ 【化 12】



----- [4]

(ただし m は 1 ~ 20 の整数、n は 1 ~ 2、R<sup>2</sup> は炭素数 1 ~ 20 のアルキル基またはアルコキシ基を示す。)

【0011】上記式 [3] で示される 3,5-ジアミノ安息香酸アルキルエステルは下記化 13 に従い製造する。すなわち、アルコールをトリエチルアミン存在下、



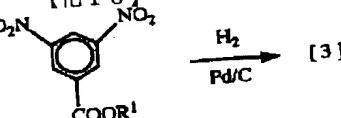
(ただし R<sup>1</sup> は炭素数 1 ~ 20 のアルキル基を示す。)

【0012】上記式 [4] で示される 3,5-ジアミノ安息香酸 [4-(トランス-4-アルキルシクロヘキシル)フェノキシアルキル] エステルは下記化 14 に従い製造する。すなわち、初めに 4-(トランス-4-ア

★ 3,5-ジニトロベンゾイルクロリドと縮合し、3,5-ジニトロ安息香酸アルキルエステルを得、この化合物をパラジウム-炭素触媒存在下接触還元して 3,5-ジ

40 アミノ安息香酸アルキルエステルを製造する。

★ 【化 13】

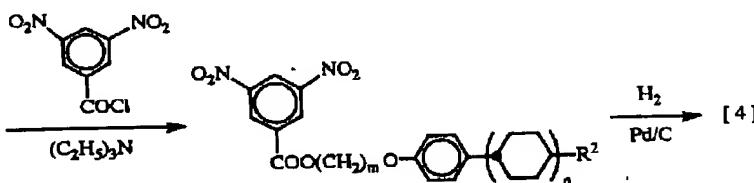
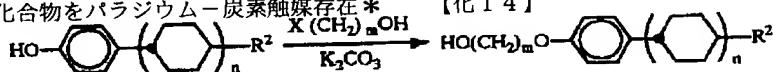


ルキルシクロヘキシル)フェノールと、α,ω-アルキレンハロヒドリンを、過剰の炭酸カリウムの存在下ジメチルアセトアミド (DMAc)、N-メチル-2-ピロリドン (NMP)、もしくはジメチルホルムアミド (DMF) 等の溶媒中 100 ~ 150 °C で縮合しアルコ

50 い製造する。

ール体を得る。続いてこの化合物をトリエチルアミン存在下、3,5-ジニトロベンゾイルクロリドと縮合し、3,5-ジニトロ安息香酸〔4-(トランス-4-アルキルシクロヘキシル)フェノキシアルキル〕エストルを得る。最後にこの化合物をパラジウム-炭素触媒存在

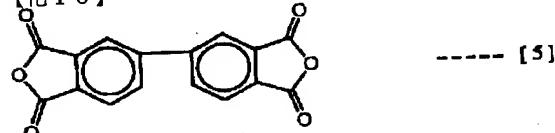
\*下接触還元して3,5-ジアミノ安息香酸〔4-(トランス-4-アルキルシクロヘキシル)フェノキシアルキル〕エストルを製造する。



(ただし  $m$  は 1~20 の整数、  $n$  は 1~2、  $R^2$  は炭素数 1~20 のアルキル基またはアルコキシ基を示す。)

【0014】本発明においては使用するテトラカルボン酸二無水物は、式〔5〕で示される3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(BPDA)である。

【化15】



----- [5]

【0015】式〔1〕、および式〔2〕で示される構造単位から成るポリイミド分子中における、各構造単位のモル比は、式〔1〕が 5~95 モル%、式〔2〕が 95~5 モル%である事が好ましく、さらに好ましくは式〔1〕が 30~70 モル%、式〔2〕が 70~30 モル%である。式〔1〕の比率を 5 モル%以下にすると、得られるポリイミド配向膜のプレチルト角が低下するという問題が生じる。

【0016】ポリイミド分子中における式〔1〕で示される構造単位の中の、アルキル基の長さは炭素数 3 以上である事が好ましく、さらに好ましくは炭素数 6 以上である。炭素数 3 以下であると側鎖方向のフレキシビリティが低くなり、低温硬化性が悪化する。

【0017】ポリイミド分子中における式〔2〕で示される構造単位の中の  $m$  は 3 以上である事が好ましく、さらに好ましくは  $m$  が 6 以上である。 $m$  が 3 以下であると側鎖方向のフレキシビリティが低下するため、製造時に高温の焼成が必要となる。

【0018】上記ジアミンとテトラカルボン酸二無水物とを縮合反応させてポリアミック酸を得る。これらの反応は無水の条件下、DMAc、NMP、DMF、ジメチルスルホキシド(DMSO)、スルホラン、ブチロラクトン、クレゾール、フェノール、ハロゲン化フェノール、シクロヘキサン、ジオキサン、テトラヒドロフランなどの溶媒中、好ましくは NMP 溶媒中 -10~30 °C の温度で行う。

\*下接触還元して3,5-ジアミノ安息香酸〔4-(トランス-4-アルキルシクロヘキシル)フェノキシアルキル〕エストルを製造する。

【0013】

【化14】

【0019】本発明のポリイミドおよび液晶配向膜を基板上に形成させるには、上記のポリアミック酸を基板上に塗布し、加熱処理して脱水反応させてポリイミド系高分子膜を基板上に形成する方法が好ましい。具体的に説明すると、上記のポリアミック酸を、NMP、DMAc、DMF、DMSO、ブチルセロソルブ、エチルカルビトールなどの溶媒に溶解し、0.1~30 重量%溶液に調整し、この溶液を刷毛塗り法、浸漬法、回転塗布法、スプレー法、印刷法等により基板上に塗布する。

【0020】塗布後、100~450°C、好ましくは180~220°Cで加熱処理を行い、脱水閉環反応させてポリイミド系高分子膜を設ける。塗布前に基板表面上をシランカップリング剤で処理し、その上に高分子膜を形成させれば、膜と基板との接着性を改善することができる。しかし後、この被膜面を布などで一方向にラビングして液晶配向膜を得る。

【0021】液晶表示素子として用いる基板は通常ガラス基板で、基板上に電極、具体的には ITO (酸化インジウム-酸化ズ) や酸化ズの透明電極が形成された基板であるが、さらにこの電極と基板との間に、基板からのアルカリ溶出を防止するための絶縁膜、カラーフィルター、カラーフィルターオーバーコート等のアンダーコート膜を設けてもよく、電極上に絶縁膜、カラーフィルター膜などのオーバーコート膜を設けてもよい。また電極上に TFT (スインフィルムトランジスター Thin Film Transistor) 素子、MIM (メタルインシュレーター-メタル Metal-Insulator-Metal) 素子などの能動素子を形成していてもよい。これらの電極、アンダーコート、その他の液晶セル内の構成は、従来の液晶表示素子の構成が使用可能である。

【0022】上記のように形成された電極付き基板を使用してセルに組立て、液晶を注入し、注入口を封止して液晶表示素子を作る。この封入される液晶としては、通常のネマチック液晶の他、二色性色素を添加した液晶等種々の液晶が使用できる。本発明の液晶配向膜は、液晶

配向性が良くモノマー比を選ぶことにより5~45度の広い範囲でプレチルト角を自由に制御出来る。

【0023】本発明の液晶表示素子は、液晶配向性がよく、5~45度の広い範囲でプレチルト角を自由に制御出来る液晶配向膜、すなわち本発明に関わる液晶配向膜を備えていることが特徴であり、通常、電極付き基板、電圧印加手段、液晶配向膜、液晶層などにより構成される。

#### 【0024】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれら実施例によって何等限定されるものではない。

【0025】実施例で得られたポリイミドまたはポリアミック酸の物性は以下の方法で測定した。

分解温度(Td)：示差熱重量同時測定装置(セイコー電子工業社製TG/DTA-220型)を用い毎分10°Cの昇温速度で測定し、重量減少5%の温度をTdとした。

対数粘度：ウベローデ粘度計を用い、NMP溶媒中、30°Cで0.5g/dlの濃度で測定した。

プレチルト角：磁場印加法を用いて測定した。

#### 【0026】

##### 【実施例】

###### 実施例1

式〔1〕、式〔2〕で示される構造単位から成るポリイミドの製造：

1) 式〔3〕で示される3,5-ジアミノ安息香酸ステアリルエステル( $R^1=C_{18}H_{37}$ )の製造。

攪拌機をつけた500mlの三つ口フラスコにテトラヒドロフラン(THF)200mlを取り、ここにステアリルアルコール13.5g(0.050mol)、トリエチルアミン8.4mlを加え0°Cで攪拌した。これに3,5-ジニトロベンゾイルクロリド11.5g(0.050mol)をTHF50mlに溶かした溶液を30分で滴下し、このまま6時間反応を行なった。反応終了後この液を1Lの水に加え、酢酸エチル1.5Lで抽出した。続いて有機層を3N塩酸で3回、飽和重曹水で3回、さらに水で洗浄した。得られた酢酸エチル層を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、溶媒を減圧下留去して得られた結晶を、酢酸エチルで2回再結晶して3,5-ジニトロ安息香酸ステアリルエステル18.1g(0.039mol)を得た。融点は75.9~76.7°Cであった。この化合物の構造をIRとNMRで確認した後、該化合物の接触還元を行った。

【0027】すなわち、3,5-ジニトロ安息香酸ステアリルエステル8.0g(0.017mol)を酢酸エチル300mlに溶かし、5%パラジウム-炭素1.0gを加え常温常圧下で接触還元を行った。反応終了後触媒をろ別し、溶媒を減圧下留去して得られた結晶をn-ヘプタン/酢酸エチルで2回再結晶して、3,5-ジアミノ安息香酸ステアリルエステル4.48g(0.011mol)を得た。

o 1)を得た。この化合物の融点は81.8~82.6°Cであった。

【0028】2)式〔4〕で示される3,5-ジアミノ安息香酸[4-(トランス-4-エチルシクロヘキシル)フェノキシプロピル]エステル(ただし $m=3$ 、 $n=1$ 、 $R^2=C_2H_5$ )の製造。

冷却管、攪拌機を付けた1Lの三つ口フラスコに、ジメチルホルムアミド500ml、4-(トランス-4-エチルシクロヘキシル)フェノール20.4g(0.10mol)、炭酸カリウム41.4g(0.30mol)を入れ室温で攪拌した。ここに3-ブロモ-1-ブロパノール18.1g(0.13mol)を加え100°Cで激しく攪拌した。10時間反応させた後この液を2Lの水に加え、酢酸エチル1.5Lで抽出した。続いて有機層を3N塩酸で3回、2N水酸化ナトリウム水溶液で3回、さらに水で洗浄した。得られた酢酸エチル層を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、溶媒を減圧下留去して得られた結晶を、n-ヘプタンで2回再結晶して4-(トランス-4-エチルシクロヘキシル)フェノキシプロパノール

20 17.6g(0.067mol)を得た。融点は68.5~69.9°Cであった。

【0029】続いて、攪拌機をつけた500mlの三つ口フラスコにTHF300mlを取り、ここに4-(トランス-4-エチルシクロヘキシル)フェノキシプロパノール18.0g(0.068mol)、トリエチルアミン11.4mlを加え0°Cで攪拌した。これに3,5-ジニトロベンゾイルクロリド15.7g(0.068mol)をTHF50mlに溶かした溶液を30分で滴下し、このまま6時間反応を行なった。反応終了後この液を1Lの水に加え、酢酸エチル1.5Lで抽出した。続いて有機層を3N塩酸で3回、飽和重曹水で3回、さらに水で洗浄した。得られた酢酸エチル層を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、溶媒を減圧下留去して得られた結晶を、酢酸エチルで2回再結晶して3,5-ジニトロ安息香酸[4-(トランス-4-エチルシクロヘキシル)フェノキシプロピル]エステル23.3g(0.051mol)を得た。融点は108.0~109.4°Cであった。この化合物の構造をIRとNMRで確認した後、該化合物の接触還元を行った。

40 【0030】すなわち、3,5-ジニトロ安息香酸[4-(トランス-4-エチルシクロヘキシル)フェノキシプロピル]エステル15.0g(0.033mol)を酢酸エチル300mlに溶かし、5%パラジウム-炭素1.50gを加え常温常圧下で接触還元を行った。反応終了後触媒をろ別し、溶媒を減圧下留去して得られた結晶をn-ヘプタン/酢酸エチルで2回再結晶して、3,5-ジアミノ安息香酸[4-(トランス-4-エチルシクロヘキシル)フェノキシプロピル]エステル11.1g(0.028mol)を得た。この化合物の融点は91.5~92.4°Cであった。

## 【0031】3) 重合反応

50mlの三ツロフラスコに、3, 5-ジアミノ安息香酸ステアリルエステル0.0606g(0.15mmol)、3, 5-ジアミノ安息香酸[4-(トランス-4-エチル-シクロヘキシル)フェノキシプロピル]エステル0.5348g(1.35mmol)、NMP3.0mlを入れて、窒素気流下室温で攪拌溶解した。次いでこの液を10°Cに保ち、BPDAを0.4413g(1.5mmol)投入した。器壁についたBPDAをNMP3mlで洗い落とし、そのまま3時間反応を行った。得られた反応液をNMP/ブチルセロソルブ=1/1溶媒で4.0wt%に希釈後、ITOの透明電極付きガラス基板上に回転塗布法(スピナーハー法)で塗布した。塗布後、200°Cで30分間焼成し、膜厚600オングストロームのポリイミド膜を設けた基板を得た。このポリイミドは、分解温度が360.3°Cであり、基板への密着性がよかった。また、残りの反応液はメタノール30.0mlに注ぎ、析出した沈澱物をろ過した。このろ過物を常温で減圧乾燥して、ポリアミック酸を得た。このポリアミック酸の固有粘度は0.51(30°C、0.5g/\*20ml)。

\* d 1、NMP溶液)であった。

【0032】4) セル作成およびプレチルト角測定  
2枚のポリイミド膜を設けた基板の膜面にそれぞれラビング処理を施し、ラビング方向がアンチパラレルになるようにセル厚20μmの液晶セルを組み立て、チッソ(株)製液晶FB-01を封入した。その後封入したセルに120°Cで30分間加熱処理を行った。加熱処理後放冷し、プレチルト角を求めるところ配向が乱れがなく、優れた配向性を示した。

【0033】実施例2~5

3, 5-ジアミノ安息香酸ステアリルエステル、および3, 5-ジアミノ安息香酸[4-(トランス-4-エチル-シクロヘキシル)フェノキシプロピル]エステルの成分比を変える以外は、実施例1の3)、4)に準拠して重合反応、セル作成およびプレチルト角測定を行つた。その成分比と得られたポリイミドの物性値を表1に示す。

【0034】

【表1】

実施例	式(3)	式(4)の構造			共重合比(モル比)		プレチルト角	樹脂物性		
		R <sup>1</sup>	m	n	R <sup>2</sup>	式(1)	式(2)	対数粘度 <sup>a)</sup>	分解温度 <sup>b)</sup>	
1	C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	3	1		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0.1	0.9	29.2°	0.51	360.3
2	C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	3	1		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0.3	0.7	38.1°	0.39	358.2
3	C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	3	1		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0.5	0.5	43.0°	0.73	372.9
4	C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	3	1		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0.7	0.3	22.6°	0.55	349.9
5	C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	3	1		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0.9	0.1	8.10°	0.49	370.8

1) ポリアミック酸の対数粘度を測定した。(NMP中、30°C、0.5g/dl)

2) 15°C/分の昇温速度で測定し、重量減少5%の点を分解点とした。

## 【0035】

【発明の効果】本発明により得られたポリイミドは低温短時間の焼成で製造可能で、かつ分解温度が350°C以上と高く高温での使用が可能である。また、このポリイミドを用いた液晶配向膜は、ガラス基板への密着性および液晶配向性に優れている。さらに共重合の比率を変え

ることにより、プレチルト角を約5~45度の広い範囲で自由に制御出来る事から、TN、STN、SBE用液晶セルの配向膜用材料として有用である。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で得られたポリイミドフィルムのIRスペクトル図である。

【図1】

